

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-312989

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)12月21日
C 25 B 11/04 Z-6686-4K
H 01 M 4/96 M-7623-5H
// C 09 C 1/56 CMD
P B J A-6770-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ガス拡散電極製造用微粉末

⑯ 特 願 昭62-149733

⑰ 出 願 昭62(1987)6月16日

⑱ 発 明 者 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1丁目2番10号

⑲ 出 願 人 田中貴金属工業株式会 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
社

⑳ 出 願 人 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1丁目2番10号

明 細 書

1. 発明の名称

ガス拡散電極製造用微粉末

2. 特許請求の範囲

(1) 微粉末のほぼ全表面上に、その粒径が該微粉末の粒径以下である多数の撥水性微粒子を被覆して成ることを特徴とするガス拡散電極製造用微粉末。

(2) 微粉末がカーボンブラックである特許請求の範囲第1項に記載のガス拡散電極製造用微粉末。

(3) 撥水性微粒子がポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフロロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のガス拡散電極製造用微粉末。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、撥水性に優れかつガス供給能が従来のもものよりも格段に優れたガス拡散電極製造用微

粉末に関する。

(従来技術とその問題点)

触媒層と該触媒層に接するガス供給層から成る燃料電池等のガス拡散電極の前記ガス供給層は、例えばカーボンブラック等と撥水性のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEという)の微粉末の混合物を塗布又は圧着するなどした後、使用されている。しかし該ガス供給層は、長時間に亘ってガス供給能を維持するためには、多量のPTFEの添加を必要とし、その結果カーボンブラック粒子間の細孔が前記PTFEにより閉塞されガス供給能の低下を招き、その結果電池などに使用したとき性能の低下をきたす欠点がある。

他方、前記触媒層はガス流路と電解液流路とを有し、前記ガス供給層から供給された反応ガスは前記触媒層中のガス流路中を拡散し、これと接する電解液中に溶解して該電解液中の触媒上で電極反応を行うようになっている。

しかしながら該触媒層中においても、例えばリソ酸型燃料電池等で見られるように、長時間運転

により前記ガス流路中に電解液が浸入しガス供給能が低下して、これにより電池性能の極端な低下を招来する。この欠点を回避すべく撥水剤の量を増加させると触媒層中に電解液が入り難くなり、触媒が反応の関与できなくなり、やはり電池性能の低下を来してしまうという欠点がある。

前記触媒層中のガス供給能と触媒反応の能力を両立させるための手段として、撥水性微粒子と触媒を含まないカーボンブラック微粉末の混合物等と、撥水剤を含まない触媒微粉末を混合し、これにより触媒層を形成する方法も提案されている

(特願昭60-162614号)。しかしこの場合でも長時間ガス供給能を維持するためには、前記混合物中の撥水性微粒子の組成比を高くすることが必要であり必然的にガス供給能の低下を招いている。

(発明の目的)

本発明は、従来技術では解決できなかった優れたガス供給能と触媒能との両者を併せ持つガス拡散電極製造用微粉末を提供することを目的とする。

本発明における微粉末としてはカーボンブラックを使用することが好ましく、この他にも従来から使用されている微粉末をそのまま使用することができる。

又撥水性粒子としてもPTFE等従来から使用されている材料を使用することができる。

前記微粉末及び微粒子から本発明のガス拡散電極製造用微粉末を製造するには、比較的大径の前記微粉末の周囲にディスパーションとして市販されている比較的小径の前記微粒子をそのまま付着させる等してもよいが、この他にテトラフロエチレンモノマー等の撥水性微粒子を重合させ成長せながら、前記微粉末の周囲に付着させるようにすることも可能である。

本発明に係わるガス拡散電極製造用微粉末は、導電性微粉末だけでなく、撥水性ガス透過多孔質体等各種のガス拡散膜の合成原料を対象とするものである。

以下本発明に係わるガス拡散電極製造用微粉末の製造方法の一例につき説明するが、本発明のガ

(問題点を解決するための手段)

本発明は、微粉末のほぼ全表面上に、その粒径が該微粉末の粒径以下である多数の撥水性微粒子を被覆して成ることを特徴とするガス拡散電極製造用微粉末である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の特徴は、触媒作用を有するあるいは有しない微粉末の粒径を比較的大径とし、該微粉末上に被覆されるPTFE等の撥水性粒子の粒径を比較的小径として前記微粉末のほぼ全表面が前記撥水性粒子で被覆されるようにした点にあり、これにより長時間使用しても電解液が撥水性粒子の被覆されていない部分を通して浸入することがなく、前記微粉末により形成されるガス流路が閉塞されてガス供給能が低下することが防止される。

従ってガス拡散電極のガス供給層あるいは触媒層のいずれの層の撥水性原料粉末として本発明の微粉末を使用しても撥水性に優れガス供給能が劣化することのないガス拡散電極を提供することが可能になる。

ス拡散電極製造用微粉末の製法は本例の製造方法に限定されるものではない。

製造例

攪拌羽根を有するオートクレーブ(1ℓ)に蒸留水500ml、パラフィン10g、パーフロオクタル酸アンモニウム0.35g、ジコハク酸パーオキサイド0.3g、過硫酸アンモニウム10mg、カーボンブラック200gを充填し、6kg/cm²のテトラフロエチレンモノマーを注意深く導入しながら、約50℃で重合を行わせ、反応時間を調節することにより重合物の粒径をカーボンブラックの粒径より小さくするようにし、撥水性微粒子であるPTFEの被覆量を加減した。

このように撥水化処理を行ったカーボンブラック粉末(PTFE15重量%含有)を基材上に単位平方センチメートル当たり20mg塗布した後、360℃、50kg/cm²、3秒の条件でホットプレスを行い目的とする電極基材を得た。

この電極基材を190℃のリン酸に浸漬したところ、時間とともにリン酸を吸収し約50時間後

に飽和に達した。このときのカーボンブラック微粉末当たりのリン酸吸収量は 0.1 g/g 程度であり、電極基材中の気孔の全体積に占めるリン酸の割合は2%程度に過ぎず、ガスの供給が阻害されることは殆どない。

比較のためにカーボンブラックに撥水化処理を施すことなく撥水性高分子微粉末(PTFE 30重量%含有)と混合して上記条件でホットプレスを行ったところ、得られた電極基材はカーボンブラック1g当たり3g程度リン酸の浸透が起こる。換言すると撥水剤が倍量含まれるにもかかわらず、全気孔体積の75%までリン酸が浸透することが実験的に明らかになった。

前記した本発明に係わるガス拡散電極製造用微粉末を塗布した電極基材上に、カーボンブラック微粉末に白金を担持した触媒70重量%とPTFE微粉末30重量%から成る触媒層をホットプレスで形成した。

該電極の電極性能を測定したところ、 900 mA/cm^2 まで濃度分極に基づく性能低下がなく、従

来の電極が 200 mA/cm^2 以上で濃度分極による特性低下が生ずるのと比較して格段に性能が向上することが確認された。

更に前記電極基材上に、本発明によるカーボンブラック微粉末50重量%と、撥水剤を含まない白金を担持したカーボンブラック微粉末50重量%を混合した触媒層をホットプレスで形成した。この電極の電極性能を測定したところ、 1000 mA/cm^2 まで濃度分極に基づく性能低下が生じないことが確認された。

(発明の効果)

本発明によると、比較的少量の撥水性微粒子のみで電解液吸収の殆どない電極基材を得ることができ、該電極基材を使用して大電流密度でも濃度分極が少なく、更に長時間高いガス供給能を維持できる高性能電極を製造することが可能になる。

出願人 田中貴金属工業株式会社
渡辺政廣